

ADHESIVE COMPOSITION

Publication number: JP58198580
Publication date: 1983-11-18
Inventor: WATANABE NORIYOSHI; HANADA SHINICHI
Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO
Classification:
- **international:** **C08L61/20; C08L61/00;** (IPC1-7): C08L61/20; C09J3/16
- **european:**
Application number: JP19820082686 19820517
Priority number(s): JP19820082686 19820517

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP58198580**

PURPOSE:To provide an adhesive compsn. which has improved bonding strength and water resistance, reduces evaporation of free formaldehyde and can be produced at a low cost, prepared by adding microbial bacteria as filler to an amino resin-containing adhesive. **CONSTITUTION:**The adhesive compsn. is prepared by adding microbial bacteria as filler to an adhesive consisting mainly of amino resin obtained by condensation reaction of amino compd. and formaldehyde, such as urea/formaldehyde or melamine/formaldehyde resin. The bacteria is added in an amount of 5-120pts. wt. as waste or dry bacteria per 100pts.wt. solids to the amino resin. The bacteria include bacillus (e.g. those of genus *Pseudomonas*), yeast (e.g. those of genus *Saccharomyces*) and preferred are those remaining after extraction of lipid-soluble effective ingredients with solvent.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①⑩ 特許出願公開

①⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—198580

⑤⑪ Int. Cl.³

C 09 J 3/16

C 08 L 61/26

識別記号

庁内整理番号

7102—4J

6946—4J

④③公開 昭和58年(1983)11月18日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑤④接着剤組成物

②①特 願 昭57—82686

②②出 願 昭57(1982)5月17日

⑦②発 明 者 渡辺宣義

平塚市東八幡5丁目6番2号三

菱瓦斯化学株式会社高分子研究

所内

⑦③発 明 者 花田信一

平塚市東八幡5丁目6番2号三

菱瓦斯化学株式会社高分子研究

所内

⑦④出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5

番2号

明 細 書

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

アミノ系樹脂および充てん剤を含有する接着剤組成物において、充てん剤として微生物菌体を含むことを特徴とする接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は接着剤組成物に関し、さらに詳細には、改良された特性を有するアミノ系樹脂を樹脂成分とする木材接着に好適な接着剤組成物に関する。

これらのアミノ系樹脂は接着剤として、特に木材用接着剤として合板、パーティクルボードあるいは集成木材などの製造に広く使用されている。また、木材用接着剤としての特性の改良、就中、接着剤塗布工程における作業性の改良、被接着体への浸透防止と接着力の向上および増量による接着剤原料費の低減などのために一般には小麦粉、大豆粉、大麥粉、米粉および馬鈴薯^{マリス}でん粉などの穀類粉ならびにでん粉などが充てん剤としてアミ

ノ系樹脂に添加配合される。これらの穀類粉、でん粉類は食糧としてもまた家畜飼料としても貴重であり、また、その価格も作柄によって影響を受け不安定であり工業原料として不適当である。さらに被接着体が特に高含水率であったり、あるいはやに分の多い材質の場合には一般的に多く使用されている小麦粉のみでは不十分で、小麦粉にさらに大豆たん白を主原料とする充てん剤を接着増強剤として併用することが行われているが、その得られる効果に比較して充てん剤価格が高すぎる等の欠点がある。

一方、合板およびパーティクルボードに代表される木材工業においては、東南アジア地区における良質木材資源の枯渇傾向さらには東南アジア各国における資源ナショナリズムの勃興により、良質の原木の入手が困難になりつつあり、カプール材に代表される難接着性木材、あるいはやに分の多い針葉樹を中心とする北方材などの利用を図る必要があると共に、省エネルギーの面から乾燥の程度を弱め^た含水率の高いまゝの被接着材を強力

に接着するとの要望が高まりつつある。

近年抗生物質、脂溶性ビタミン、補酵素Qなどの原料として微生物菌体が多量に使用されている。しかして、これらの脂溶性有効成分を溶媒で抽出したのちの廃菌体にはこれらの脂溶性有効成分は極少量含有されているにすぎず、多量のたん白質を含有しているにもかかわらず、この廃菌体は有効に利用されないで廃棄されているのが現状である。

本発明者等は食料、飼料として有用で價格的にも不安定な大豆たん白^{（大豆たん白粉）}などの栽培作物に由来する充てん剤に代わるアミノ系樹脂接着剤用充てん剤について鋭意研究をした結果、細胞壁が実質的に破壊されていない微生物菌体がアミノ系樹脂接着剤用充てん剤として使用できるばかりではなく、さらに接着剤の耐水性向上、およびアミノ系樹脂接着剤の欠点である接着剤からのホルムアルデヒドの揮発量減少に特に有効であることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、アミノ系樹脂および充て

に制限はないが細菌、酵母、糸状菌および放線菌などの菌体を使用される。これらの中で細菌が最も好ましい。またこれらの微生物菌体は通常はメタノール、エタノール、その他アルコール類、メタン、エタン、プロパン、n-パラフィン、その他の炭化水素類、酢酸、その他の有機酸類、乳糖類、またはパルプ廃液等を主たる炭素源として培養して得られる菌体である。これらの炭素源のうち、メタノール、エタノールおよびn-パラフィンを使用して培養した微生物菌体が好ましい。

また微生物菌体としては、脂溶性有効成分をたとえば、アセトン、n-ヘキササンおよびエタノールなどの溶媒で抽出した後の廃菌体が好適に使用される。これはこの廃菌体はその細胞壁が実質的に破壊されていないが、抽剤である溶媒により細胞壁が変性されホルムアルデヒドが細胞壁を通過しやすくなったためと推察される。なお浸潤菌体および乾燥菌体のそれぞれをそのまま使用することもできる。乾燥菌体は微生物培養液を70～100℃で加熱殺菌したのち、遠心分離などの常

法により浸潤菌体を集菌し、この浸潤菌体をドラムドライヤー、スプレードライヤーなどを使用して常法で乾燥して得られる。

本発明でのアミノ系樹脂としては通常接着剤に使用されているものであればよく、たとえば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂およびベンゾグアナミン-尿素-ホルムアルデヒド樹脂などのアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合反応によって製造される樹脂である。またはたとえばフェノール-尿素-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂などのフェノール類とアミノ化合物を併用したホルムアルデヒドとの共縮合樹脂も使用出来る。これらは単独でまたは混合して使用することが出来る。さらに、これらのアミノ系樹脂に酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、アクリル系樹脂エマルジョンなどの水系樹脂を併用することも出来る。

本発明において使用する微生物菌体としては特

法により浸潤菌体を集菌し、この浸潤菌体をドラムドライヤー、スプレードライヤーなどを使用して常法で乾燥して得られる。

本発明で使用する好適な微生物の代表例を挙げれば次の如くである。すなわち、細菌としてはシュートモナス属、メタノモナス属、パラコッカス属、メチロコッカス属、メチロモナス属などのグラム陰性菌または、マイクロコッカス属、コリネバクテリウム属、ミコバクテリウム属、カルジア属などのグラム陽性菌等が使用し得るが、特にホルムアルデヒド揮発量減少効果の点でグラム陰性菌が好ましい。酵母としてはビチア属、ハンセンラ属、キャンディダ属、サッカロミセス属、トリブシス属に属する酵母である。また糸状菌としてはアズベルギルス属などに属する菌が挙げられる。

微生物菌体の使用量には特に制限はないが、アミノ系樹脂固型分100重量部につき実用上、通常は廃菌体または乾燥菌体として120重量部以下、好ましくは5～120重量部、特に好ましく

は10～80重量部の割合とされる。

本発明では充てん剤の全量を微生物菌体とすることができ、その一部を小麦粉および大豆粉などの栽培作物に由来する充てん剤に置き換えることができる。なお、栽培作物に由来する充てん剤の使用量には特に制限はないが、実用上、通常は微生物菌体の重量の10倍以下とされる。

本発明の接着剤組成物は比較的安価であり、接着強度および耐水性がともに大きく、ホルムアルデヒドの揮発量は著しく減少している。また、本発明での微生物菌体は摩砕などにより細胞壁を積極的に破壊することなくそのまま使用できるからその製造においてエネルギーの節減が可能となる。

なお、本発明の接着剤組成物は木材接着用として好適に使用されるが、他の材料の接着用として使用することもできる。

次に参考例、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

以下の実施例において、微生物菌体[A]とは、メタノールを炭素源にしてメタノール酸化性細菌

にて継続した。次いで10%酢酸を添加して反応系のpHを5.0に調整して、さらに30分間80℃～85℃に加熱を継続した後、加熱を止めた。10%苛性ソーダを添加して反応物のpHを7.0～7.5に中和してさらに尿素45gを加えて、かくはんしながら冷却して粘度1.8ポイズの未濃縮尿素—ホルムアルデヒド樹脂（固形分51wt%）を得た。

参考例2

尿素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂：尿素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂は、以下の手順で合成したものを使用した。還流冷却器、かくはん装置、温度計を備えた四ツ口フラスコに37%ホルマリン900g、尿素335g、ヘキサミン0.9gおよびポリビニルアルコール（クラレ製PVA—217）12gを仕込みかくはんしながら約60分かけて80℃まで昇温した。反応系が80℃に達した時点で10%酢酸を添加して反応系のpHを5.0に調整して80℃～85℃で30分間反応した後10%苛性ソーダを添加して

であるシュードモナス・メタノリス BNR—84（微工研菌寄第2247号）を培養して得た培養液を70℃～80℃で3時間加熱殺菌した後、遠心分離および乾燥処理して得た粉末状微生物菌体である。微生物菌体[B]とは、微生物菌体[A]から脂溶性成分をアセトンで抽出（25℃×24時間）し溶媒を除去したのちの粉末状微生物菌体である。

本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例1

尿素—ホルムアルデヒド樹脂：尿素—ホルムアルデヒド樹脂は、以下の手順で合成したものを使用した。すなわち、還流冷却器、かくはん装置、温度計を備えた四ツ口フラスコに37%ホルマリン1,000g、尿素390g、およびヘキサミン1.04g、ポリビニルアルコール（クラレ製PVA—217）7.5gを仕込んで10%苛性ソーダを添加して反応系のpHを7.5～8.0に調節した。かくはんしながら約60分かけて80℃まで昇温した後、30分間反応を80℃～85

℃に調整した。次いで37%ホルマリン580g、メラミン400gを加えてさらに85℃で60分間反応した後、再度10%苛性ソーダを添加して反応物のpHを8.5に調整した。反応物を室温まで冷却して、粘度1.5ポイズの未濃縮尿素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂（固形分55wt%）を得た。

実施例1

参考例1に示した尿素—ホルムアルデヒド樹脂を用いて表—1に示す糊液組成の接着剤組成物を調製した。糊液No.1～No.4の接着剤組成物を用いて表—2に示す合板作製条件でホワイトラワン3ブライの合板を試作して日本農林規格（告示—第383号）に規定されている方法で常態接着強度、沸冷水浸漬後接着強度、木破率および日本農林規格（告示—第1320号）に規定されている方法（デシケーター法を採用）で合板から放出されるホルムアルデヒド量を測定して表—3に示す結果を得た。

表—1— 尿素—ホルムアルデヒド樹脂接着剤配合

糊液 No	1	2	3	4
尿素—ホルムアルデヒド樹脂 (重量部)	250	250	250	250
尿素 (%)	23	23	23	23
小麦粉 (赤花) (%)	63	31.5	31.5	31.5
微生物菌体 [A] (%)	—	31.5	—	—
微生物菌体 [B] (%)	—	—	31.5	—
市販大豆たん白系充てん剤 (%)	—	—	—	31.5
水 (%)	34	34	34	34
20%塩化アンモニウム水溶液 (%)	5.0	5.0	5.0	5.0
合計	375	375	375	375
糊液の粘度 (25℃) (ポイズ)	16	12	8	9.7

表—2— 合板の試作条件

1. 単板	ホワイトトラワン (実施例—1, —2), カプール (実施例—3)
構成	1.7mm/1.7mm/1.7mm/3プライ (但し、カプールの場合は構成はラワン/カプール/ラワンとする。)
含水率	8~9%
2. 接着剤塗布量	30g/900cm ²
3. 冷圧時間	10分—15分
4. 冷圧後の準備時間	60分... (室温)
5. 熱圧時間	120℃×10分×3分

表—3— 試作合板の性能 (接着強度、ホルムアルデヒド放出量)

糊液 No	1	2	3	4
充てん剤の種類別 (接着強度)	小麦粉のみ (小麦粉/菌体A/菌体B)	小麦粉のみ (小麦粉/菌体A/菌体B)	小麦粉のみ (小麦粉/菌体A/菌体B)	小麦粉のみ (小麦粉/菌体A/菌体B)
常態 (%)	17.4	19.0	18.8	17.0
温冷水浸漬後 (%)	13.8	15.9	16.5	14.3
(木破率)				
常態 (%)	85	93	98	92
温冷水浸漬後 (%)	25	52	60	45
放出ホルムアルデヒド量 (mg/l)	3.07	2.33	1.32	1.95

小麦粉のみを充てん剤に用いた接着剤組成物に比較して微生物菌体を充てん剤に用いた接着剤組成物の方が接着強度、木破率、およびホルムアルデヒド放出量のすべてにおいて優れている。特に微生物菌体 [B] を用いた接着剤組成物の場合、合板のホルムアルデヒド放出量が著しく減少できるとは、アミノ系樹脂接着剤の欠点を改良する上で実用性が高いと言える。また市販の大豆たん白系充てん剤に比較しても優れている。

実施例 2

参考例 2 に示した尿素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂を用いて表—4 に示す糊液組成の接着剤組成物を調製した。糊液 No 5 ~ No 8 の接着剤組成物を用いて表—2 に示した合板作製条件でホワイトトラワン 3 プライの合板を試作して、接着強度を評価した。結果を表—5 に示す。小麦粉のみを充てん剤に使用した接着剤組成物に比較して、微生物菌体を使用した接着剤組成物の方が常態、煮沸くりかえしテスト後共に高い接着強度が得られ、接着性能に優れている。

表—4— 尿素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂接着剤配合

糊液 No	5	6	7	8
尿素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂 (重量部)	250	250	250	250
小麦粉 (赤花) (%)	50	25	25	—
微生物菌体 [A] (%)	—	25	—	50
微生物菌体 [B] (%)	—	—	25	—
水 (%)	15	15	15	15
20%塩化アンモニウム水溶液 (%)	6.3	6.3	6.3	6.3
合計	321.3	321.3	321.3	321.3
糊液の粘度 (25℃) (ポイズ)	23	32	15	35

表—5 試作合板の性能 (接着強度)

糊液 No	5	6	7	8
充てん剤の種類別	小麦粉のみ	小麦粉/菌体(A)	小麦粉/菌体(B)	菌体(A)のみ
(接着強度)				
常 態 (MPa)	16.3	16.8	17.5	17.6
煮沸くりかえしテスト後 (MPa)	9.2	10.2	10.6	11.9
(木破率)				
常 態 (%)	94	96	97	94
煮沸くりかえしテスト後 (%)	14	23	21	39

実施例 3

実施例 1 の表—1 に示した糊液 No 1、No 3 の接着剤を用いてカプール材単板をコア材に使用した合板を実施例 1 の表—2 の条件で試作した。接着性能の評価結果を表—6 に示す。微生物菌体を併用した接着剤組成物 (糊液 No 3) は小麦粉のみを充てん剤とした接着剤組成物 (糊液 No 1) に比較して高い接着強度を示し、温冷水浸漬後強度も高い。また木破率の点でも優れている。

表—6 試作合板 (カプール材) の性能 (接着強度)

糊液 No	1	3
充てん剤の種類別	小麦粉のみ	小麦粉/菌体 B1
(接着強度)		
常 態 (MPa)	13.1	14.8
温冷水浸漬後 (MPa)	9.8	12.7
(木破率)		
常 態 (%)	78	83
温冷水浸漬後 (%)	19	31
放熱性 (J/g)	3.5	1.4

実施例 4

実施例 1 の表—1 に示した糊液 No 1、No 3、No 4 の接着剤組成物を用いて通常の合板製造において使用されている単板の含水率 (6 ~ 10 %) より高い含水率のホワイトラワン単板による合板を作った。

合板の試作は単板含水率が 16 ~ 18 % であることをのぞいて実施例 1 の表—2 に示す条件で行った。接着性能の評価結果を表—7 に示す。

微生物菌体を併用した接着剤組成物 (糊液 No 3) は小麦粉のみを充てん剤に用いた接着剤組成物 (糊液 No 4) に比較して高い接着強度を示し、また温冷水浸漬後強度、木破率の点でも優れている。

表—7 高含水単板 (ホワイトラワン) による試作合板の性能

(単板含水率 16 ~ 18 %)			
糊液 No	1	3	4
充てん剤の種類別	小麦粉のみ	小麦粉/菌体(B)	小麦粉/市販品
(接着強度)			
常 態 (MPa)	13.6	16.2	14.9
温冷水浸漬後 (MPa)	7.4	10.5	8.7
(木破率)			
常 態 (%)	72	83	80
温冷水浸漬後 (%)	3	25	10